

**FINE PARTICLE, SPACER FOR LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT,  
LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING  
THE FINE PARTICLE**

Patent Number: JP2002226531  
Publication date: 2002-08-14  
Inventor(s): KIMURA TETSUYA; YAMADA KOSAKU  
Applicant(s): HAYAKAWA RUBBER CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP2002226531  
Application Number: JP20010025544 20010201  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08F291/00; G02F1/1339  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide new fine particles capable of preventing a liquid crystal display element from causing alignment defects, illuminated defects, and adhesion abnormality, and therefore useful as spacers for the element.

**SOLUTION:** This fine particle is composed of a core particle and a covering layer which covers the surface of the core particle. The core particle comprises a polymer, and the covering layer comprises the layer of a graft polymer which is formed by allowing vinyl monomers to polymerize with an activated surface of the core particle, wherein the activated surface is formed by subjecting the core particle to low-temperature plasma treatment in an atmosphere of non-polymerizing inorganic gas.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-226531

(P2002-226531A)

(43) 公開日 平成14年8月14日 (2002.8.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 F 291/00		C 0 8 F 291/00	2 H 0 8 9
G 0 2 F 1/1339	5 0 0	G 0 2 F 1/1339	5 0 0 4 J 0 2 6

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-25544 (P2001-25544)

(22) 出願日 平成13年2月1日 (2001.2.1)

(71) 出願人 591000506

早川ゴム株式会社

広島県福山市箕島町南丘5351番地

(72) 発明者 木村 哲也

広島県福山市箕島町南丘5351番地 早川ゴ  
ム株式会社内

(72) 発明者 山田 功作

広島県福山市箕島町南丘5351番地 早川ゴ  
ム株式会社内

(74) 代理人 100072051

弁理士 杉村 興作 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微粒子、液晶表示素子用スペーサ、液晶表示装置及び微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 液晶表示素子の異常配向や白抜け、固着不良が抑えられるスペーサとして有用な、新規な微粒子を得る。

【解決手段】 コア微粒子と前記コア微粒子の表面の被覆層とから形成されている微粒子を提供する。この微粒子は、前記コア微粒子が重合体からなり、前記被覆層が、前記コア微粒子の非重合性無機ガス雰囲気中での低温プラズマ処理によって活性化された前記コア微粒子の表面とビニルモノマーとの重合によるグラフト重合層から形成されている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 コア微粒子と前記コア微粒子の表面の被覆層とから形成されている微粒子であって、前記コア微粒子が重合体からなり、前記被覆層が、前記コア微粒子の非重合性無機ガス雰囲気中での低温プラズマ処理によって活性化された前記コア微粒子の表面のラジカルとビニルモノマーとの結合によるグラフト重合層から形成されていることを特徴とする、微粒子。

【請求項2】 前記コア微粒子が、アクリル酸エステル系重合体、スチレン系重合体、ナイロン系重合体、ウレタン系重合体、ポリエチレン系重合体、ポリジメチルシロキサン系重合体、ポリエステル系重合体及びポリ酢酸ビニルエチレン系重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合体から形成されていることを特徴とする、請求項1記載の微粒子。

【請求項3】 前記非重合性無機ガスが、酸素、アルゴン及び窒素からなる群より選ばれる少なくとも1種のガスであることを特徴とする、請求項1又は2記載の微粒子。

【請求項4】 前記ビニルモノマーが、アクリル酸アミド、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸、スチレン、ジビニルベンゼン、1-オクテン及び1,4-ブタジエンからなる群より選ばれる少なくとも1種のモノマーであることを特徴とする、請求項1〜3のいずれか一項記載の微粒子。

【請求項5】 液晶表示セル内に配置される、液晶表示素子用スペーサであって、前記液晶表示素子用スペーサが、請求項1〜4のいずれか一項記載の微粒子からなることを特徴とする、液晶表示素子用スペーサ。

【請求項6】 一对の基板と前記各基板の間を所定の間隔に維持するスペーサと前記各基板の間に介在する液晶とを備える、液晶表示装置であって、前記スペーサが、請求項4記載の液晶表示素子用スペーサであることを特徴とする、液晶表示装置。

【請求項7】 コア微粒子と前記コア微粒子の表面の被覆層とから形成されている微粒子を得るにあたり、前記コア微粒子が重合体から形成されており、前記コア微粒子を非重合性の無機ガス雰囲気中で低温プラズマ処理して、前記コア微粒子の表面を活性化し、前記コア微粒子の表面のラジカルとビニルモノマーとを結合させ、前記コア微粒子の表面にグラフト重合層からなる前記被覆層を形成することを特徴とする、微粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微粒子、液晶セル内に配置される液晶表示素子用スペーサ、液晶表示装置、微粒子製造装置及び微粒子の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】液晶表示素子は、パソコン、携帯型電子

機器等に広く用いられている。かかる液晶表示素子等の液晶表示装置には、貼合わされた2枚の透明電極基板間の間隙を一定に保持するため、スペーサが用いられている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】かかる液晶表示素子において、液晶とスペーサとの界面で、液晶分子の配向が変則的になり、表示品質を低下させることが知られている。特に、最近盛んに用いられているスーパーツイステッドネマチック液晶（STN液晶）や薄膜トランジスタ（TFT）を用いた液晶表示素子においては、かかる液晶の異常配向現象が問題として取り上げられることが多い。

【0004】かかる液晶の異常配向が起こると、スペーサの周囲に光抜けと呼ばれる明るく光る領域が観察される。かかる光抜けの面積が大きくなるとその個数が多いと、本来黒地であるべき画面の広範な部分で白地の光抜けが混在することとなり、液晶表示画面のコントラストが低下し、表示品質を著しく低下させる。

【0005】また、ノーマリーブブラックモードの液晶表示素子においては、電圧がOFF状態で黒（暗）色で表示されるべき部分の特定のスペーサが、外部からの入射光により光り、液晶表示画面のコントラストが低下し、表示品質を著しく低下させることがある。

【0006】さらに、近年、モバイル用途やタッチパネル用途向けの液晶表示素子が増えている。かかる液晶表示素子には、パネルに振動が伝わったり、大きい衝撃力がかかったりする。この際、ガラス基板に歪みが生じ、液晶層のギャップを均一に保つべく組み込まれているスペーサが移動してしまい、液晶表示面全体に均一に配置されていたスペーサが不均一になり、表示品質が著しく低下する。

【0007】本発明は、かかる液晶表示素子の異常配向や白抜け、固着不良を抑えることができる、スペーサとして有用な、新規な微粒子を得ることを課題とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、コア微粒子と前記コア微粒子の表面の被覆層とから形成されている微粒子であって、前記コア微粒子が重合体からなり、前記被覆層が、前記コア微粒子の非重合性無機ガス雰囲気中での低温プラズマ処理によって活性化された前記コア微粒子の表面とビニルモノマーとの重合によるグラフト重合層から形成されている、微粒子、かかる微粒子を用いる液晶表示素子用スペーサ及びかかる液晶表示素子用スペーサを用いる液晶表示パネルに係るものである。

【0009】また、本発明は、コア微粒子と前記コア微粒子の表面の被覆層とから形成されている微粒子を得るにあたり、前記コア微粒子が重合体から形成されており、前記コア微粒子を非重合性の無機ガス雰囲気中で低温プラズマ処理して、前記コア微粒子の表面を活性化

し、前記コア微粒子の表面のラジカルとビニルモノマーとを結合させ、前記コア微粒子の表面にグラフト重合層からなる前記被覆層を形成する、微粒子の製造方法に係るものである。

【0010】本発明者は、液晶表示素子のスペーサとして有用な微粒子を得るため、種々の微粒子を試作し、検討した。

【0011】その結果、本発明者は、重合体から形成されたコア微粒子を、非重合性の無機ガス雰囲気中で低温プラズマ処理することにより、かかるコア微粒子の表面が活性化され、かかるコア微粒子の表面とビニルモノマーとを反応させることで、かかるコア微粒子の表面がグラフト重合層で被覆された微粒子が得られることを見出した。

【0012】また、本発明者は、かかる微粒子が、液晶表示素子の異常配向を抑え、液晶表示素子用スペーサとして極めて有用であることを突き止め、本発明に到達した。

【0013】本発明では、所定のコア微粒子の表面が、非重合性の無機ガス雰囲気中での低温プラズマ処理によって、活性化される。

【0014】かかる活性化は、非重合性の無機ガスが低温プラズマ処理によって励起されたりイオン化して化学的活性種となり、かかる化学的活性種が通常の熱励起では困難な化学反応を所定のコア微粒子の表面に起こすことによる。

【0015】本発明では、かかる活性化されたコア微粒子の表面には、コア微粒子の素材に由来するラジカルが生じ、かかるラジカルとビニルモノマーとの間で、グラフト重合が開始される。

【0016】結果として、本発明では、かかるグラフト重合によって、所定のコア微粒子の表面が、グラフト重合層からなる被覆層で覆われる。

【0017】本発明の微粒子によれば、所定のコア微粒子の表面が、通常の熱励起では困難な化学反応によるグラフト重合層で覆われるので、かかるコア微粒子とグラフト重合層との密着性に優れ、グラフト重合層の被覆率に優れる。

【0018】また、本発明の微粒子によれば、所定のコア微粒子の表面にある水酸基等の活性基が十分に被覆されるほどにグラフト重合層が形成されるので、スペーサとして用いると、液晶表示素子の異常配向を抑えたり、ポリイミド膜との固着性に優れる。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を説明する。本発明で用いるプラズマとは、原子や分子が電子とイオンに電離した気体を言い、低温プラズマは、低圧下における気体の放電現象である。

【0020】低温プラズマでは、内部の気体分子はイオン化や解離、あるいは励起失活を繰り返しており、イオ

ンと同数の自由電子を含み、電気的には全体として中性になっている。

【0021】これらの化学種が衝突することにより、コア微粒子の表面にさまざまな化学変化が起こる。これを利用して、コア微粒子の表面をプラズマ処理することができる。低温と呼ばれるが、運動エネルギーによって定義される自由電子の温度は、2〜3万K程度が典型的な値である。

【0022】一方、イオン、ラジカル等の化学種の温度は、これに比べると数百℃のオーダーであって、しかも低圧力下であるので、処理物の温度は事実上常温であり、好ましい処理が行える。

【0023】本発明では、プラズマ処理を施す基になる微粒子をコア微粒子と称する。コア微粒子としては、重合体から形成されていれば特に制限はないが、プラズマで表面が活性になるものを用いる。かかるコア微粒子は、有機質重合体微粒子又は無機質重合体微粒子を問わず用いることができる。

【0024】有機質重合体のコア微粒子は、アクリル酸エステル系重合体、スチレン系重合体、ナイロン系重合体、ウレタン系重合体、ポリエチレン系重合体、ポリエステル系重合体及びポリ酢酸ビニルエチレン系重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の重合体から形成することができる。

【0025】これらの重合体から形成されるコア微粒子は、3次元網目構造を有し、熱可塑性でなく、有機溶剤に不溶である。かかるコア微粒子から形成される微粒子は、液晶セル組み立て工程時のポリイミド焼付け（250℃）において、ギャップ制御性が損なわれる可能性が低い。

【0026】本発明ではまた、有機質重合体及び無機質重合体の少なくとも一方の材料を用いた、コアシェル型のハイブリッド微粒子をコア微粒子として用いることもできる。かかる場合、コアシェル型のコア部分やシェル部分には、有機質重合体及び無機質重合体の少なくとも一方の材料を用いることができる。

【0027】本発明にかかる無機ガスは、非重合性であれば特に制限されることはなく、常温等で気体の無機ガスをを用いることができ、無機物をガス化したものも用いることができる。

【0028】かかる無機ガスとしては、例えば、酸素、アルゴン及び窒素からなる群より選ばれる少なくとも1種のガスをを用いることができる。

【0029】本発明にかかるビニルモノマーは、特に制限はないが、通常の減圧下でモノマー蒸気として、もしくは、水溶液や水中乳化液として用いることができるものが好ましい。

【0030】かかるビニルモノマーとしては、例えば、アクリルアミド等のアクリルアミド系モノマー、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチ

ルやメタクリル酸等のメタクリル酸エステル系モノマー、スチレンやジビニルベンゼン等のスチレン系ビニルモノマー、1-オクテンや1,4-ブタジエン等の不飽和ビニルモノマー等からなる群より選ばれる1種か又はそれらの2種以上を併用して用いることができる。

【0031】本発明では、かかるビニルモノマーのグラフト重合層を、従来の化学修飾法とは異なり、プラズマ開始グラフト重合法によって、活性化されたコア微粒子の表面のラジカルとビニルモノマーとを反応させて形成する。

【0032】プラズマグラフト重合法は、以前より、繊維や特定の粉体の表面処理方法（カーボンブラックの親水性を高める等）として知られている（例えば、色材協会誌1990年、63巻、3号、163～170頁、近畿大学、伊藤征司郎著）。

【0033】しかし、本発明で用いる反応は、プラズマ開始グラフト重合法で、かかる反応では、所定のコア微粒子をプラズマ照射で活性化した後、減圧等の条件下、気相又は溶液中で、かかる活性化されたコア微粒子とビニルモノマーとを反応させ、ビニルモノマーをグラフト重合させる。

【0034】プラズマ開始グラフト重合は、2段階の操作によって行う。1段階目では、酸素、アルゴン等の非重合性の無機ガス中で、コア微粒子にプラズマ照射を行い、コア微粒子の表面を活性化させ、コア微粒子の表面にラジカルを形成する。

【0035】2段階目は、その状態もしくは不活性ガス等を入れ、空気を遮断した系でグラフト化反応を進行させる。これは、プラズマ照射によって生成したコア微粒子の表面のラジカルが、酸素等によって失活しないようにして、グラフト重合反応が阻害されないようにするためである。

【0036】例えば、かかるプラズマ開始グラフト重合は、以下のように行う。

1段階目：コア微粒子100gを1000ml容の反応容器に入れ、系を0.03トール（4Pa、以下1torr $\approx$ 133Paで換算）以下に脱気する。

【0037】次いで、プラズマ照射のための酸素又はアルゴンガスを流し、流量を調節しながら、反応容器内が0.5トール（67Pa）程度の圧力で安定したところで、反応容器を回転させながら、出力と処理時間を変えてプラズマ照射を行う。

【0038】2段階目：プラズマ照射後、重合性ガスを反応容器内に流したり、予め脱気して装置に接続させておいた重合性モノマー水溶液（または、水中乳化液）300mlを反応容器内の減圧を利用して吸引させる。

【0039】この時点では、反応容器内の圧力は、大気圧に達していないので、反応容器内への空気の侵入を防ぐために、窒素ガスのような不活性ガスによって反応容器内をほぼ大気圧等の環境圧にするか、環境圧よりも高

い圧力の下で、所定の時間、グラフト反応を進行させる。

【0040】得られたグラフト重合物のグラフト率は、反応後試料を適当な溶剤で過剰洗浄して、未反応物やホモポリマーを除去した後、乾燥し反応前後の重量比を調べたり、処理前後のコア微粒子の粒子径から変化量を算出して知ることができる。

【0041】本発明の微粒子は、一対の液晶表示セル内に配置される、液晶表示素子用スペーサとして用いることができ、また、一対の基板とかかる各基板の間を所定の間隔に維持するスペーサとかかる各基板の間に介在する液晶とを備える、液晶表示装置において、スペーサとして用いることができる。

【0042】本発明の微粒子を、かかる液晶表示素子用スペーサ、すなわち液晶セルスペーサとする場合、かかる微粒子は、真球状の形状であるのがよく、1～15 $\mu$ mの平均粒径がよい。その理由は、薄い液晶層を得るには、平均粒径のなるべく小さな液晶表示素子用スペーサを用いるのが好ましいが、この範囲の平均粒径の微粒子を用いると、液晶のカイラルピッチ（螺旋階段状に360°回転するピッチ）に基づき、鮮明な画像が得られるからである。また、更に好ましくは、かかる微粒子の平均粒径は、3～10 $\mu$ mである。

【0043】本発明の微粒子は、基となるコア微粒子（内核）にプラズマ処理を施し、その活性化した表面にビニルモノマーをグラフト反応させ、グラフト重合層（外殻：シェル）を形成する。

【0044】形成するシェルの厚みは、目的によって異なり、特に限定されるものではないが、例えば、液晶表示素子用スペーサとして、異常配向防止処理や固着性向上を目的とした場合、コア微粒子の直径の1/100～1/10が好ましい。シェルの厚さがコア微粒子の直径の1/100未満では、シェルによって覆う効果が得られ難く、1/10を超えると、液晶表示素子用スペーサとしての十分な圧縮物性が得られ難くなる。

【0045】液晶表示素子での異常配向を抑えるためには、従来のスペーサの表面に存在する水酸基等を反応性のモノマーで化学修飾したり、水酸基を利用して、アセタール化、ウレタン化及びエステル化より選ばれる化学反応により修飾したり、種々のモノマーの重合体により被覆したりして、スペーサ表面の液晶規制力を弱め、液晶の異常配向を防止することが考えられる。

【0046】しかしながら、本発明者の検討によると、かかる技術では、スペーサの表面に存在する水酸基等の割合を特定することが難しく、結果的に液晶の規制力が不安定になることがわかった。

【0047】すなわち、かかる技術では、水酸基は、合成樹脂製スペーサの場合、分散媒として用いられるポリビニルアルコール由来のものであったり、又はシリカ製スペーサの場合、シラノール結合に由来するものであ

り、いずれも副次的に形成されるものであり、水酸基の数を制御できるものではない。

【0048】本発明の微粒子及びスパーサは、従来の化学修飾法では得ることのできない、ビニルモノマー等のグラフト重合層が被覆層としてコア微粒子表面に形成されており、水酸基等の液晶規制力を抑制することができる。

【0049】本発明では、コア微粒子から微粒子を形成するために、微粒子製造装置を用いることができる。この微粒子製造装置は、反応容器とこの反応容器を回転させる回転機と減圧機と高周波発生機とを備えている。

【0050】かかる微粒子製造装置では、コア微粒子が反応容器内に投入され、反応容器内が減圧機によって減圧にされる。また、かかる装置では、反応容器内に非重合性の無機ガスが導入され、高周波発生機からの高周波によって反応容器内にプラズマが発生する。さらに、かかる装置では、反応容器の回転によるコア微粒子の転動及びコア微粒子の非重合性無機ガス雰囲気中での低温プラズマ処理によって、コア微粒子の表面が活性化される。

【0051】また、かかる装置では、反応容器内にビニルモノマーが導入され、活性化したコア微粒子の表面とビニルモノマーとの重合によるグラフト重合層が、コア微粒子の表面に形成され、微粒子が製造される。

【0052】かかる装置は、ロータリーエバポレーターを改造して作製することができる。また、かかる装置は、反応容器をガラス製のボールミルとし、適切な減圧機及び高周波発生機を設けることによって作製することができる。

【0053】かかる装置では、本発明にかかるコア微粒子の非重合性無機ガス雰囲気中での低温プラズマ処理の際、コア微粒子を転動させることができ、処理されるコア微粒子の表面が絶えず入れ代わるので、コア微粒子の表面が均一に低温プラズマ処理され、コア微粒子同士の合着が防止され、コア微粒子の表面が均一に活性化される。

【0054】また、かかる装置では、13.56MHz等の高周波でプラズマを発生させることができ、コア微粒子にプラズマを均一に照射することができる。なお、かかる装置のリーク量は、 $5 \times 10 \text{ ml} / \text{分}^{-3}$  (STP: 標準状態) 以下とすることができる。

【0055】本発明では、実際のプラズマ処理による微粒子の製造には、コア微粒子のプラズマ照射をより一層効率よくさせるために、コア微粒子の転動及び攪拌効率を上げた、ボールミル方式のプラズマ照射装置によって行うのがよい。

【0056】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明を更に詳述する。

〔コア微粒子の作製〕ポリビニルアルコール〔日本合成

化学(株)製GH-17、ケン化度87%)の5%水溶液8500g中に、予めモノメトキシハイドロキノン1gと過酸化ベンゾイル(日本油脂製、アセトンで再結晶)20gと、ペンタエリスリトールテトラアクリレート1500gとを40~43℃で空気下に十分攪拌しながら混合した後、投入し、攪拌により微小粒子に分散させた。

【0057】その後、これらを窒素下に、80℃で5時間重合した。得られた重合体微粒子を十分水洗した後、分級操作を施した。平均粒子径 $6.0 \mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.3 \mu\text{m}$ の粒子を分取し、乾燥して、コア微粒子とした。

【0058】〔微粒子の作製〕

(実施例1) (異常配向防止+固着機能型の液晶セルスパーサ、その1)

前述した反応容器とこの反応容器を回転させる回転機と減圧機と高周波発生機とを備えている、微粒子製造装置を用いて実験した。なお、反応容器には、ガラス製ボールミルを使用した。また、高周波発生装置(サムコ株式会社製、グラフト重合装置Model PT-501)の高周波(13.56MHz)によりプラズマを発生させる。装置のリーク量は、 $5 \times 10^{-3} \text{ ml} / \text{分}$  (STP: 標準状態)である。

【0059】1L容のガラス製フラスコ内に、前述したコア微粒子50gと2mmと15mmのガラスボール混合物(混合重量比1:1)350gを入れて、反応槽内の真空度を0.03トール(4Pa)まで減圧し、50RPMの回転速度でフラスコを12時間保った。

【0060】続いて、非重合性無機ガスとして、アルゴンガスを供給し、反応槽内の真空度が0.5トール(67Pa)で一定になるようにバルブ調整し、プラズマ発生装置に電圧をかけ、電力値を50Wにして20分間プラズマ処理を行った。プラズマ状態の発光色は、白色であった。

【0061】プラズマ停止後、アルゴンガスの供給を止め、予め準備してある1%アクリルアミド水溶液200gを、減圧状態を利用して、ゆっくりと反応容器内に吸引させ、プラズマ処理粉体をその水溶液中に浸した。そして、反応層を回転数70rpmで10分間回して、粉体を水溶液中に均一に分散させた。そして、反応層をウォーターバスで50℃に保った。

【0062】その後、反応液を取り出し、水洗済過してアクリルアミド水溶液を除去した。得られた粉体は、白色であった。コールターカウンター(コールター社製、粒子径測定装置)で粒子径分布を測定したところ、平均粒子径 $6.1 \mu\text{m}$ 、標準偏差 $0.32 \mu\text{m}$ であり、 $0.1 \mu\text{m}$ の厚さのアクリルアミド重合物が被覆されていることが判った。

【0063】(実施例2) (異常配向防止+固着機能型の液晶セルスパーサ、その2)

1 L容のガラス製フラスコ内に、前述したコア微粒子50 gと2 mmと15 mmのガラスボール混合物（混合重量比1:1）350 gを入れて、反応槽内の真空度を0.03 トール（4 Pa）まで減圧し、50 rpmの回転速度でフラスコを12時間保った。

【0064】続いて、非重合性無機ガスとしてアルゴンガスを供給し、反応槽内の真空度が0.5 トール（67 Pa）で一定になるようにバルブ調整し、プラズマ発生装置に電圧をかけ、電力値を50 Wにして20分間プラズマ処理を行った。プラズマ状態の発光色は、白色であった。

【0065】プラズマ停止後、アルゴンガスを止め、予め準備してある1%アクリル酸エチル乳化液（ドデシル硫酸ナトリウム0.1重量部を溶かした純水100重量部に1重量部のアクリル酸エチルを加えて、ホモジナイザーで乳化させたもの）200 gを、減圧状態を利用して、ゆっくりと反応容器内に吸引させ、プラズマ処理粉体をその水溶液中に浸した。そして、反応層を回転数70 rpmで10分間回して、粉体を水溶液中に均一に分散させた。そして、反応層をウォーターバスで50℃に保った。

【0066】その後、反応液を取り出し、水洗済過後にアクリル酸エチル乳化液を除去した。得られた粉体は、白色であった。コールターカウンター（コールター社製、粒子系測定装置）で粒子径分布を測定した所、平均粒子径6.1  $\mu\text{m}$ 、標準偏差0.32  $\mu\text{m}$ であり、0.1  $\mu\text{m}$ の厚さのアクリル酸エチル重合物が被覆されていることが判った。

【0067】（実施例3）（異常配向防止+固着機能型の液晶セルスペーサ、その3）

実施例2で使用したアクリル酸エチルをスチレンに変えて、同様にプラズマグラフト処理を行った。

【0068】水洗済過後、得られた粉体は、白色であった。コールターカウンター（コールター社製、粒子径測定装置）で粒子径分布を測定したところ、平均粒子径6.1  $\mu\text{m}$ 、標準偏差0.32  $\mu\text{m}$ であり、0.1  $\mu\text{m}$ の厚さのスチレン重合物が被覆されていることが判った。

【0069】（実施例4）（異常配向防止機能型の液晶セルスペーサ、その1）

実施例2で使用したアクリル酸エチルをジビニルベンゼンに変えて、同様にプラズマグラフト処理を行った。

【0070】水洗済過後、得られた粉体は、白色であった。コールターカウンター（コールター社製、粒子径測定装置）で粒子径分布を測定したところ、平均粒子径6.1  $\mu\text{m}$ 、標準偏差0.32  $\mu\text{m}$ であり、0.1  $\mu\text{m}$ の厚さのジビニルベンゼン重合物が被覆されていることが判った。

【0071】（実施例5）（異常配向防止+固着機能型の液晶セルスペーサ、その4）

実施例2で使用したアクリル酸エチルをメタクリル酸メチルに変えて、同様にプラズマグラフト処理を行った。

【0072】水洗済過後、得られた粉体は、白色であった。コールターカウンター（コールター社製、粒子径測定装置）で粒子径分布を測定したところ、平均粒子径6.1  $\mu\text{m}$ 、標準偏差0.32  $\mu\text{m}$ であり、0.1  $\mu\text{m}$ の厚さのメタクリル酸メチル重合物が被覆されていることが判った。

【0073】（実施例6）（異常配向防止+固着機能型の液晶セルスペーサ、その5）

実施例2で使用したアクリル酸エチルをメタクリル酸に変えて、同様にプラズマグラフト処理を行った。

【0074】水洗済過後、得られた粉体は、白色であった。コールターカウンター（コールター社製、粒子径測定装置）で粒子径分布を測定したところ、平均粒子径6.1  $\mu\text{m}$ 、標準偏差0.32  $\mu\text{m}$ であり、0.1  $\mu\text{m}$ の厚さのメタクリル酸重合物が被覆されていることが判った。

【0075】（実施例7）（異常配向防止機能型の液晶セルスペーサ、その2）

実施例2で使用したアクリル酸エチルを1-オクテンに変えて、同様にプラズマグラフト処理を行った。

【0076】水洗済過後、得られた粉体は、白色であった。コールターカウンター（コールター社製、粒子径測定装置）で粒子径分布を測定したところ、平均粒子径6.1  $\mu\text{m}$ 、標準偏差0.32  $\mu\text{m}$ であり、0.1  $\mu\text{m}$ の厚さの1-オクテン重合物が被覆されていることが判った。

【0077】（比較例1）前述したコア微粒子をそのまま用いた。

【0078】〔微粒子の評価〕実施例1～7の微粒子及び比較例のコア微粒子について、異常配向及び固着性を評価した。評価方法を以下に示し、評価結果を表1に示す。

【0079】（液晶表示素子での異常配向の評価）微粒子を用いて、基板サイズ50 mm×50 mm、セルギャップ6.0  $\mu\text{m}$ のSTN型液晶表示素子を作製し、以下のようにしてセル評価を行った。

【0080】まず、液晶表示素子にAC 2 Vの電圧を印荷し、初期状態のセル表示特性を評価し（異常配向1）、次いで、液晶表示素子に20 Vの電圧を印荷した後に、更に2 Vの電圧を印荷して、電圧印荷状態でのセル表示特性を評価した（異常配向2）。

【0081】（固着性の評価）30 mm角、0.9 mm厚のITO（インジウム・錫酸化物）成膜ガラス基板にポリイミド成膜用の溶液（日産化学製、SE-3510）をスピンコーターで均一に塗布し、乾燥後、250℃で1時間焼付けをした。

【0082】そのポリイミド面に、試験微粒子の0.1重量%のイソプロピルアルコール分散液を、スポイトで

滴下し、自然乾燥後、160℃、1時間の焼付けを行って試料を作成した。

【0083】固着力の評価は、試料に、空気吹き付け〔空気吹き付け条件：乾燥空気4kgf/cm<sup>2</sup>（392kPa、1kgf/cm<sup>2</sup>≒98kPaで換算）圧、

吹き付け時間60秒、ノズル基板間距離1cm、吹き付け角度45°〕を行って、吹き付け前後の粒子数の残存率を調べて表した。

【0084】

【表1】

	プラズマ処理	ビニルモノマー	異常配向1	異常配向2	固着率
実施例1	有り	アクリルアミド	光抜けなし	光抜けなし	100/100
実施例2	有り	アクリル酸エチル	光抜けなし	光抜けなし	95/100
実施例3	有り	スチレン	光抜けなし	光抜けなし	100/100
実施例4	有り	ジビニルベンゼン	光抜けなし	光抜けなし	—
実施例5	有り	メタクリル酸メチル	光抜けなし	光抜けなし	95/100
実施例6	有り	メタクリル酸	光抜けなし	光抜けなし	100/100
実施例7	有り	1-オクテン	光抜けなし	光抜けなし	—
比較例1	なし	—	光抜け有り	光抜け有り	0/100

【0085】表1に示すように、実施例1～7の微粒子は、いずれも、液晶表示素子用スペーサとして用いる場合、異常配向を示さない。また、実施例1～3、5及び6の微粒子は、固着率にも優れている。一方、比較例のプラズマ未処理のグラフト重合層を有していない微粒子は、異常配向が生じ、固着率も低かった。

【0086】

【発明の効果】本発明の微粒子によれば、所定のコア微粒子の表面が、通常の熱励起では困難な化学反応による

グラフト重合層で覆われるので、かかるコア微粒子とグラフト重合層との密着性に優れ、グラフト重合層の被覆率に優れる。

【0087】また、本発明の微粒子によれば、所定のコア微粒子の表面にある水酸基等の活性基が十分に被覆されるほどにグラフト重合層が形成されるので、スペーサとして用いると、液晶表示素子の異常配向を抑えたり、ポリイミド膜との固着性に優れる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H089 LA03 MA03X MA05X NA15  
PA09 QA16  
4J026 AA12 AA17 AA45 AA46 AB02  
AB07 AB28 AB44 AC04 BA01  
BA05 BA07 BA25 BA27 BA32  
BA46 CA01 CA03 CA04 CA07  
FA03 FA07 GA08